Ueber einige neue

Derivate des Eugenols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

vorgelegt von

Ernst Anwandter

aus Valdivia, Chile.

Stuttgart.

Druck der J. B. Metzlerschen Buchdruckerei.

1887.

Ueber einige neue

Derivate des Eugenols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

vorgelegt von

Ernst Anwandter

aus Valdivia, Chile.

Stuttgart.

Druck der J. B. Metzlerschen Buchdruckerei.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0173

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im organisch-synthetischen Laboratorium der hiesigen technischen Hochschule auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Hell ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die mir mit Rat und That gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Stuttgart, Oktober 1887.

D. V.

Mit der Aufklärung der Konstitution des Eugenols haben sich schon viele Chemiker beschäftigt, ohne dass bis heute dieselbe als endgültig gelöst betrachtet werden könnte. Erlenmeyer [1]) erhielt durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Eugenol Jodmethyl; es musste also mindestens 1 Methoxyl OCH_3 in der Nelkensäure enthalten sein. Durch Schmelzen des Eugenols mit Kalihydrat erhielt Erlenmeyer sowie auch Hlasiwetz und Grabowski [2]) Protocatechusäure, durch Oxydation des Eugenolmethyläthers bekamen Gräbe und Borgmann [3]) Bimethoxybenzoësäure. In Folge dieser Untersuchungen nahmen diese Forscher die Formel des Eugenols, als ein Derivat des Benzols, folgendermassen an:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OH\\C_3H_5\end{matrix}$$

Durch Oxydation des Eugenols mit Chromsäure stellte Wassermann [4]) fest, dass es vollständig zu Kohlensäure, Wasser und Essigsäure oxydiert werde. Mit dem gleichen Oxydationsmittel oxydierte nun derselbe das Äthyleugenol und fand neben unveränderter Substanz Essigsäure und Äthmethoxybenzoësäure. Den Vorgang konnte er durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\CH\\CH_3\end{matrix} + O_4 = C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\COOH\end{matrix} + C_2H_4O_2$$

[1]) Z. 1866, 430 u. 475.
[2]) Annal. 139, 95.
[3]) Annal. 158, 282.
[4]) Annal. 179, 372.

Wassermann nahm das Radikal C_3H_5, als Methylvenyl an $-CH=CH-CH_3$.

Schon aus der Bildung der Protocatechusäure beim Schmelzen des Eugenols mit Kalihydrat konnte man ersehen, dass die Stellung der Seitenketten zu einander die gleiche sei wie in der genannten Säure, die bekanntlich zu 1, 3, 4 angenommen wird. Es war allerdings nicht ausgeschlossen, dass bei dieser, erst bei hoher Temperatur stattfindenden Reaktion Verschiebungen in den Seitenketten eintreten. Um eine solche Möglichkeit zu umgehen, stellte Wassermann [1]) das Äthyleugenol her und oxydierte dieses zu der Äthmethoxybenzoësäure; durch Erhitzen derselben in zugeschmolzenen Röhren mit Jodwasserstoff, wobei sich Jodalkyl abspaltet, erhielt er eine Dihydroxybenzoësäure, die im Schmelzpunkt und den andern Eigenschaften mit der Protocatechusäure stimmte. Als im höchsten Grade wahrscheinlich nimmt er daher an, dass im Eugenol die Seitenketten in der 1, 3, 4 Stellung in den Benzolring eingefügt sind. Die Gruppe C_3H_5 steht bei 1, OH und OCH_3 bei 3 und 4, welches jedoch von den beiden letzten Radikalen dem C_3H_5 zunächst steht, konnte er vorderhand nicht entscheiden. Tiemann [2]) machte Untersuchungen über Eugenol und Coniferylalkohol und fand, dass beide in derselben nahen Beziehung zu einander stehen, wie z. B. das Äthan zum Äthylalkohol. Durch Oxydation des Eugenols erhielt er Vanillin und Vanillinsäure, durch die des Coniferylalkohols Vanillin. Da nun der Coniferylalkohol die Gruppe $-CH=CH-CH_2OH$ enthält, so legt er auch dem Radikal C_3H_5 die Konstitution $CH=CH-CH_3$ bei. Aus der glatten Überführung des Eugenols in Vanillinsäure, der parahydroxylierten, metamethoxylierten Benzoësäure [3]) folgert Tiemann [4]) die Stellung der Seitenketten; das Hydroxyl und das Methoxyl stehen der Kohlenstoffseitenkette des Eugenols in der Para- resp. Metastellung. Als weiterer Beweis für das Vorhandensein der Methylvenylgruppe im Eugenol musste auch das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation des Eugenols betrachtet werden, bis Erlenmeyer [5]) die Beobachtung machte, dass

[1]) Annal. 179, 378.
[2]) Ber. VIII, 1135; B. IX, 410; Ber. XI, 663.
[3]) Ber. IX, 1282.
[4]) Ber. X, 212.
[5]) Ber. IX, 273.

Essigsäure auch unter den Oxydationsprodukten von Salicylsäure und Metoxybenzoësäure auftritt, die keine mit einem Kohlenstoffatom zusammenhängende Methylgruppe enthalten. Dieses Auftreten von Essigsäure erklärte er sich herrührend von einer teilweisen Zerstörung des Benzolkerns unter Mitwirkung von Wasser. Als nun gar Tiemann und Nagai [1]) aus dem Aceteugenol $C_6H_3(\overset{1}{C_3}H_5) - (O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C_2}H_3O)$ unter geeigneten Bedingungen bei der Oxydation neben Acetvanillin und Acetvanillinsäure die nach der Formel

$$C_6H_3\begin{cases} -CH_2CHOH \\ -OCH_3 \\ -OC_2H_3O \end{cases}$$

zusammengesetzte Acetalphahomovanillensäure darstellte, erklärte Erlenmeyer [2]) das C_3H_5 nach $CH_2 - CH = CH_2$ zusammengesetzt, da eben die Bildung dieser letzten Verbindung mit der bisher angenommenen Zusammensetzung des C_3H_5 nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen ist. — Das in vielen Beziehungen gleiche Verhältnis des Eugenols, Coniferylalkohols und der Ferulasäure, die Bildung von Vanillin bei geeigneter Oxydation dieser Verbindung, welche auf die gleiche Anordnung der Kohlenstoffseitenketten hindeuten, sowie endlich die von Tiemann und Matsmeto [3]) nachgewiesene Bildung von Veratroylcarbonsäure $C_6H_3(OCH_3)_2CO - COOH$ aus Methyleugenol, welche bei der Annahme einer Allylgruppe $CH_2 - CH = CH_2$ im Eugenol nur schwierig zu deuten ist, verhinderten Tiemann, sich der Annahme Erlenmeyers anzuschliessen. Er erklärte sich die Bildung der Alphahomovanillinsäure durch Beteiligung von Wasserbestandteilen an der Reaktion. Zur weitern Untersuchung der Konstitution der C_3H_5-Gruppe stellten Tiemann und Kraar [4]) die Propionhomoferulasäure

$$C_6H_3(CH - C(CH_3) - COOH)(OCH_3)(OC_3H_5O)$$

indem sie 1 Tl. Vanillin, 1 Tl. trockenes geschmolzenes propionsaures Natron und 3 Tle Propionsäureanhydrid kochten; unter Wasseraustritt

---

1) Ber. X, 201.
2) Ber. X, 628.
3) Ber. XI, 141.
4) Ber. XV, 2060.

bildet sich dann die genannte Säure, diese wurde durch Natronlauge in die Homoferulasäure übergeführt

$$C_6 H_3 (CH = C(CH_3) - COOH)(OCH_3)(OH).$$

Mit gebranntem Kalk wurde letztere der trockenen Destillation unterworfen. Sie erhielten neben Spuren unveränderter Säure ein öliges Destillat, welches grösstenteils zwischen 258 – 262 ° überging. Eine Elementaranalyse und eine Dampfdichtebestimmung gaben die Formel $C_{10} H_{12} O_2$. Der Geruch des Öles ist dem des Eugenols ähnlich, aber davon scharf zu unterscheiden; der Siedepunkt liegt etwas höher, mit Kalilauge übergossen erstarrt es; conc. $H_2 SO_4$ löst es und es tritt wie beim Eugenol die blutrote Farbe auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrün, hinzugefügtes Ammoniak giebt eine schmutzig dunkelviolette Farbe; Eugenol hingegen wird durch Eisenchlorid dunkelblau und zugesetztes Ammoniak wandelt es in schmutzigrot um. Noch andere, aber wenig auffallende Verschiedenheiten fanden beide Chemiker. Mit Benzoylchlorid behandelt, erhielten sie beim Eugenol einen krystalisierbaren Körper, der bei 69—70 ° schmilzt; durch Oxydation geht er in Benzoylvanillinsäure über. Das ölige Destillat giebt mit Benzoylchlorid Krystalle vom Schmelzpunkt 159—160 °, auch sind sie in Alkohol leichter löslich als Benzoyleugenol. Trotz der Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Benzoylverbindungen lassen doch die weit auseinander liegenden Schmelzpunkte keinen Zweifel darüber, dass dieselben nicht identisch sind, sondern nur isomer. Das ölige Destillat nennt Tiemann Isoeugenol mit der Formel

$$C_6 H_3 (\overset{1}{C}H = CH - CH_3)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{H}),$$

dem eigentlichen Eugenol schreibt er die Formel

$$C_6 H_3 (\overset{1}{C}H_2 - CH = CH_2)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{H})$$

zu. Das Isoeugenol bezeichnet er als parahydroxyliertes, metamethoxyliertes Phenylpropylen, das Eugenol dagegen als parahydroxyliertes, metamethoxyliertes Phenylallylen.

Nach den Versuchen über Anethol, welche gegenwärtig am hiesigen Laboratorium ausgeführt werden, lässt sich durch Oxydation des Bromadditionsproduktes desselben ein gebromtes Keton gewinnen, das durch Chamäleonlösung in Anissäure und einer Ketonsäure $OCH_3 C_6 H_3 Br CH_2 CO.COOH$ zerfällt, dagegen tritt Essigsäure

nur in äusserst minimaler Menge auf, so dass daraus die Konstitution des Anethols zu $C_6H_4 — OCH_3 — CH_2 — CH = CH_2$ sich ergiebt. Ich versuchte nun in ähnlicher Weise durch Einwirkung des Broms auf Eugenol und Darstellung eines Körpers, in dem die doppelte Bindung in der C_3H_5-Gruppe aufgehoben ist, und Oxydation desselben, wobei einer molekularen Verschiebung in den Seitenketten vorgebeugt ist, Aufschluss über die Konstitution des Eugenols zu erhalten. Zu bemerken ist, dass bei früheren Versuchen die Konstitution desselben aufzuklären, stets mit Verbindungen des Eugenols gearbeitet wurde, in denen die doppelte Bindung im Radikal C_3H_5 vorhanden war und mithin die Misslichkeit molekularer Verschiebungen in den Seitenketten nicht ausser acht gelassen werden durfte. Nach Erlenmeyers späterer Erklärung rührt die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation des Athyleugenols aus dem Benzolkern, nicht aber aus dem Radikal C_3H_5 her. Auch konnte die Essigsäure aus dem Äthyl entstanden sein, da immer nur ein Teil des Äthyleugenols in Äthmethoxybenzoësäure übergeführt wird, während ein andrer tiefergehende Zersetzung erleidet. Auch fand Erlenmeyer [1]) bei der Oxydation des Methyleugenols durch Chromsäure eine, im Verhältnis zur gebildeten Dimethoxybenzoësäure kaum nennenswerte Menge von Essigsäure. Dies bestärkte ihn, nun der C_3H_5-Gruppe die Konstitution $CH_2 — CH = CH_2$ zu geben.

Einwirkung des Broms auf Eugenol.

Untersuchungen über die Einwirkung des Broms auf Eugenol wurden zuerst von Cahours [2]) unternommen; er bekam jedoch nur klebrige, zähe Produkte, die keiner Analyse unterworfen werden konnten. Wassermann [3]) verfuhr bei der Bromierung des Eugenols, wie Ladenburg bei der des Anethols [4]), indem er in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Lösung von Eugenol in Äther tropfenweise Brom eintrug. Er konnte auch hier ein krystallisiertes Produkt nicht erhalten. Glücklicher war er mit dem Athyleugenol, von dem er Krystalle bekam, die nach der Analyse 3 Brom ent-

1) Ber. X, 629.
2) Annal. 108, 320, 324.
3) Annal. 179, 383.
4) Annal. Suppl. Bd. 8, 94.

hielten, und zwar 1 Brom im Kern und 2 addierte in der Seitenkette. Letztere entfernte er durch Reduktion mit Zink, so erhielt er ein Monobromid, dem er durch Behandeln mit Natriumamalgam alles Brom entziehen konnte.

Aus dem Methyleugenol erhielt er auf analoge Weise das Dibromid des Monobrommethyleugenols [1]), welches zum Teil Krystallblätter bildet; das Reduktionsprodukt ist ein farbloses Öl. Erst Hell und Chasanowitz [2]) gelang es, schön krystallisierte Bromderivate zu erhalten. Durch Einwirkung von 3 Molek. Brom auf 1 Molek. Eugenol, welches mit Äther verdünnt ist, bekamen sie eine harte, feste Masse, die aus Alkohol krystallisiert und Dibromeugenoldibromid war. Durch Reduktion mit Zinkstaub erhielten sie das ebenfalls krystallisierbare Dibromid, welches durch Brom in das ursprüngliche Bromid übergeführt wird. Später unternahm v. Boyen in Gemeinschaft mit Hell ausführlichere Untersuchungen über diese Produkte. Nach ihnen krystallisiert das Dibromeugenoldibromid aus Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Alkohol in glänzenden quadratischen oder stumpf rhombischen Tafeln. Durch anorganische Säuren wird es zerstört; kaustische Alkalien geben unter Austritt von Br H sehr indifferente Verbindungen, wahrscheinlich laktonartige Körper. Der Schmelzpunkt ist 120°. Der Wasserstoff des Hydroxyl kann durch Metalle nicht ersetzt werden; mit Säurechloriden geht der Körper gut krystallisierende Ester ein.

Das Dibromid krystallisiert in Prismen des hexagonalen Systems. In demselben lässt sich der Wasserstoff durch Metalle ersetzen. Schmelzpunkt 59°. Die Alkalisalze desselben erhielten sie in silberglänzenden Schüppchen. Mit Säurechloriden bildet es krystallisierende Ester. Silberlösung wird durch die Alkalisalze reduziert. Der Acetylester des Dibromeugenoldibromids vom Schmelzpunkt 91° wird durch kaustische Alkalien in Essigsäure und in das Bromid zerlegt. v. Boyen stellte auch zuerst den Methyläther des Dibromeugenols dar und zwar durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Kalisalz in alkoholischer Lösung; er war krystallinisch fest und schmolz schon in der warmen Hand. Durch Oxydation der Eisessiglösung des Äthers durch Permanganat bekam v. Boyen die Dibrom-

[1]) Ber. X, 236.
[2]) Ber. XVIII, 823.

dimethylprotocatechusäure, welche in feinen Nadeln und Warzen krystallisiert. Schmelzpunkt 182 °. Er untersuchte diese Säure nicht ausführlicher und versäumte namentlich bei der Oxydation das Auftreten von Essigsäure zu beobachten.

Auf den Rat des Herrn Professor Hell unternahm ich die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und namentlich auch noch die Untersuchung auf ein höher gebromtes Eugenol auszudehnen.

Zur Darstellung des Eugenols wurde nach den Angaben von Wassermann [1]) verfahren. Nelkenöl wird mit Kalilauge im Verhältnis von 60 gr. Öl zu 20 gr. KOH + 200 gr. Wasser ausgeschüttelt, der in Alkali lösliche Teil durch Scheidetrichter getrennt und hierauf längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Bei dieser Destillation geht ein hellgelb gefärbter Kohlenwasserstoff, das Terpen des Nelkenöls, über. Das Eugenolkalium wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, durch Tropftrichter getrennt und destilliert. Siedepunkt 252 °.

Aus 500 gr. Nelkenöl erhielt ich auf diese Weise 340 gr. Eugenol.

Bei der Bromierung hielt ich mich an die Versuche von Hell und Chasanowitz [2]) und v. Boyens. 30 gr. Eugenol werden in gleichviel Äther gelöst und in der Kälte so langsam 30 kcm Brom zugetröpfelt, dass nur eine gelinde Temperaturerhöhung stattfand. Nach Zugabe des Broms wurde der Kolben mit dem Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Äther und der grösste Teil des Bromwasserstoffs entwichen war, dann in eine Porzellanschale gegossen. Nach dem Erkalten war es eine harte Masse von braunroter Farbe. Sie wurde zerrieben, mit Alkohol öfters gewaschen und dieser wiederholt abgesaugt. Das Dibromeugenoldibromid nahm dadurch ein weisses, körniges Aussehen an. Aus dem Waschalkohole krystallisierten nach teilweisem Verdunsten desselben schöne, grosse, aber dunkel gefärbte Krystalle heraus. Dieses vierfach gebromte Produkt wurde in das Dibromeugenol verwandelt. Zu je 50 gr. des Dibromdibromids, gelöst in 100 gr. Alkohol, wurden in kleinen Mengen 16 gr. Zinkstaub zugesetzt. Anfangs ist die Reaktion ziemlich heftig, so dass ein Rückflusskühler notwendig ist. Das überschüssige Zink, bezw. Bromzink, wurde nun abfiltriert, der Alkohol

[1]) Annal. 179, 369.

[2]) B. XVIII, 123.

abgedampft und das ausgeschiedene Bromid auf dem Wasserbade mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt, um den letzten Rest von Zinksalz zu entfernen. Die bei 100° hellgelbe, ölige Masse erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur zu einem weissgrauen Kuchen, der noch ölige Teilchen in sich barg, von welchen er durch Pressen befreit werden konnte. In Bestätigung der Angabe v. Boyens ist das Dibromid leicht krystallisiert zu erhalten; aus Petroläther erhielt ich grosse Warzen, vom Schmelzpunkt 60°. Das Natriumsalz bildet perlmuttglänzende weisse Schuppen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Um aus dem Dibromid den Methyläther darzustellen, wurde es mit Natronlauge versetzt und in Wasser gelöst; darauf liess ich am Rückflusskühler und in der Siedhitze Jodmethyl einwirken. Nach Verlauf der Reaktion, die übrigens nur kurze Zeit in Anspruch nimmt, war die früher dunkel gefärbte Lösung ganz klar; der Äther hatte sich auf dem Boden des Kolbens als Öl abgeschieden. Durch Destillation wurde das überschüssige Methyljodür entfernt, und nachdem der Äther mehrmals mit Wasser gewaschen, stellte er ein klares hellgelbes Öl dar. Vorderhand konnte er nicht fest erhalten werden, erst nach monatlichem Stehen in der Winterkälte erstarrte er, lange Nadeln und Blätter bildend. Durch Pressen konnte er als weisslicher Körper erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 29—30°. Der ölige Äther wurde in Portionen von je 30 gr., gelöst in etwa 40 gr. Äther, gut gekühlt und dann tropfenweise die 1 Molek. entsprechende Quantität Brom zugesetzt; es entwickelte sich kein BrH. Nach Verdunsten des Äthers wurde die rückständige zähe Masse tüchtig mit dem Glasstabe zerrieben, bis sie fast ganz fest war; sie hatte eine dunkelrote Farbe.

Die ersteren Umkrystallisationsversuche gaben Krystalle untermengt mit einem öligen Körper. Erst nach etwa 10—12maligen Umkrystallisationen konnte ein Teil ganz rein erhalten werden. Der andere, grössere Teil wurde wie das Dibromeugenoldibromid mit Alkohol gewaschen und darauf abgesaugt. Wie spätere Versuche feststellten, lieferte dieses letztere Produkt dieselben und gleich reine Derivate wie der krystallisierte Dibromeugenoldibrommethyläther. Dieser krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Blättern, aus Petroläther (über 100° siedender) und Eisessig ist er in grössern Warzen zu erhalten. Der Schmelzpunkt ist 65°.

Brombestimmung.

0,2895 gr. Substanz gaben 0,439 Ag Br,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6 H Br_2 O C H_3 O C H_3 C_3 H_5 Br_2$
Br 64,75	64,52.

Elementaranalyse:

0,390 gr. Substanz gaben 0,3865 $C O_2$ und 0,105 $H_2 O$,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet:
C 26,91	26,64
H 2,97	2,42.

Oxydation des bromierten Methyläthers.

Es wurden nun Versuche angestellt, um konstatieren zu können, welche Veränderungen bei Anwendung von Oxydationsmitteln vor sich gingen. Es war annehmbar, dass sich eine Säure, Keton oder Ketonsäure bilden könne, wie dies bei der Oxydation des analogen Substitutionsproduktes des Anethols der Fall ist.

1) Die Oxydationsmasse bestand aus 50 gr. Chromsäure, gelöst in 250 gr. Eisessig. Auf 10 gr. des bromierten Äthers, welche in Eisessig gelöst waren, setzte man zuerst 8 gr. der Oxydationsmasse; hierbei wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Bromabspaltung trat nicht ein. Die Chromsäure reducierte sich sofort beim Zersetzen, nahm wenigstens eine grüne Farbe an. Der grösste Teil des Eisessigs wurde darauf abdestilliert und der Rest in eine etwa $^3/_4$ Liter Wasser haltende Porzellanschale gegossen. Ein fester Körper setzte sich ab, den ich, nachdem sich die grüne Flüssigkeit geklärt hatte, abfiltrierte. Auf eine gleichgrosse Portion des bromierten Äthers werden dann 32 gr. der Oxydationsmischung zugegeben; das in viel Wasser gegossene Endprodukt hatte das nämliche Aussehen des früher erhaltenen; sie waren beide in Äther leicht und aus kochendem, leichtflüchtigem Petroläther krystallisierten sie in Warzen heraus; der Schmelzpunkt beider lag zwischen 64—65 °.

Brombestimmung:

I. 0,304 gr. Substanz gaben $0_{,}4595$ gr. Ag Br,
somit $64_{,}47$ % Br.
II. 0,260 gr. Substanz gaben 0,395 gr. Ag Br,
somit 64,65 % Br.

Der Brommethyläther verlangt **64,52** % Br. Wie man aus den Analysen ersieht, sind die Verbindungen beide Dibrommethyleugenoldibromid; da aber doch eine Reduktion der Chromsäure eingetreten ist, so nehme ich an, dass ein Teil der Moleküle durch Chromsäure in Eisessiglösung vollständig zerstört wird.

2) Durch $KMnO^4$ in Eisessiglösung.

5 gr. des bromierten Äthers löste ich in Eisessig, erhitzte am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und setzte dann nach und nach 1,2 gr. gepulvertes $KMnO^4$ zu. Es machte sich eine Bromentwicklung bemerkbar.

Andre 5 gr. des Körpers wurden mit 4,5 gr. Permanganat versetzt, wobei eine noch stärkere Bromabspaltung eintrat Beide Reaktionsprodukte wurden dann jedes für sich in viel Wasser gegossen. Der abfiltrierte Niederschlag, auch Braunstein, wurde dann mit Soda ausgekocht; beim Zersetzen des Filtrats jedoch fiel keine Säure aus. Auch befand sich, wie ermittelt wurde, keine in der Lösung. Den schwarzbraunen Rückstand extrahierte ich mit Äther; nach Abdampfen des letzteren blieb ein fester Körper zurück, der aus Alkohol und Petroläther in weissen Blättern, bezw. Warzen krystallisierte. Der Schmelzpunkt beider schwankte zwischen 64 und 65 °.

Brombestimmung der beiden Körper:

I. 0,299 gr. Substanz gaben 0,456 gr. Ag Br.,
somit 64,89 % Br.
II. 0,256 gr. Substanz gaben 0,389 gr. Ag Br.,
somit 64,66 % Br.

Man hat es hier also wiederum mit der unveränderten Verbindung zu thun. Bei der Oxydation bildet sich daher weder Keton noch Säure, sondern das Molekül wird auch vollständig verbrannt. Wiederholte Versuche bei Anwendung von mehr KMO_4 ergaben dasselbe Resultat. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass durch

die Oxydation das Produkt reiner und viel leichter krystallisierbar wird.

Da in saurer Lösung kein befriedigendes Resultat erlangt wurde, versuchte ich auf andre Weise dazu zu kommen.

2 gr. des bromierten Äthers wurden in einen Kolben gebracht, Wasser zugegeben und Tropfen einer neutralen 5%igen Permanganatlösung zugefügt; beim Kochen des Gemisches auf dem Wasserbade, sodann über freiem Feuer fand jedoch keinerlei Einwirkung statt. Auf Zusatz von Soda entfärbte sich die Lösung nach einiger Zeit.

3) Durch $KMnO_4$ in alkalischer Lösung.

Die Operation nahm ich in einer Porzellanschale vor; zu dem festen bromierten Äther setzt man Wasser und Sodalösung und erhitzt auf dem Drahtnetz, während man die 5prozentige Chamäleonlösung nach und nach zutröpfeln lässt. Die Reaktion geht anfangs zwar langsam, doch gut von statten. Die volle Lösung wird nach einiger Zeit grün und entfärbt sich dann. Bei einem gewissen Punkt angekommen, ging eine Oxydation fast gar nicht mehr vor sich, obgleich die Lösung stark alkalisch und bis zum Kochen erhitzt wurde. Wie ich fand, hat dies seinen Grund darin, dass der abgeschiedene Braunstein den schon unter 100° schmelzenden bromierten Äther dicht umhüllt und dann jede Einwirkung des Permanganats unmöglich macht. Filtert man die Lösung und entzieht den festen Bestandteilen den bromierten Methyläther durch Äther und oxydiert, nach Verdunsten des letztern, von neuem, so geht die Oxydation wieder gut vor sich. Zu der Oxydation von nur 5 gr. der Verbindung brauchte ich mehrere Tage. Die entfärbte, vom Braunstein abfiltrierte Lösung scheidet nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure dichte weisse Flocken ab.

Diese wurden nun abfiltriert und das Filtrat auf Essigsäure untersucht. Zu diesem Zwecke wurde es über freiem Feuer bis auf die Hälfte abdestilliert, das säuerliche Destillat mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand nun in wenig Wasser gelöst, in einem kleinen Kölbchen mit Schwefelsäure versetzt und destilliert, das Übergegangene mit kohlensaurem Silber gekocht, darauf filtriert und ein wenig eingedampft, worauf sich in der Kälte lange weisse Nadeln ausscheiden.

Analyse:

0,649 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,419 gr. Ag, somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_2 H_3 O_2 Ag$
Ag. 64,56.	64,60.

Dieses reichliche Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation von nur so wenig Dibrommethyleugenoldibromid spricht dafür, dass in der Allylgruppe des Eugenols Methyl enthalten, die Konstitution des fraglichen Radikals $CH = CH — CH_3$ sein muss.

Die entstandene Säure wurde durch wiederholtes Lösen in Soda und darauf folgendes Zersetzen durch Schwefelsäure endlich in schneeweissen Flocken erhalten, die aber nach dem Filtrieren und Trocknen eine amorphe Masse bilden. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich, beim Erkälten scheidet sie sich wieder als Flocke ab. In Äther, Alkohol, Eisessig ist sie leicht löslich, aus Chloroform bekommt man teilweise Blätter und Schuppen. Schmelzpunkt 181°.

Elementaranalyse:

0,201 gr. Substanz gaben 0,232 gr. CO_2 und 0,0472 gr. H_2O, somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6 H Br_2 O CH_3 O CH_3 COOH$.
C 31,52	31,76
H 2,61.	2,35.

Brombestimmung:

I. 0,175 gr. Substanz gaben 0,194 Ag Br.
II. 0,228 gr. „ „ 0,251 „ „

somit in Prozenten

gefunden:	berechnet:
Br. 47,20 und 46,94.	47,05.

Äthylierung des Dibromeugenols.

Es wurde gleich wie beim Methylieren verfahren. Der Äthyläther ist noch leichtflüssiger als der methylierte; er stellt ein hellgelbes, durchsichtiges, mit Äther leicht mischbares, in Alkohol lösliches Öl dar. Erst nach langer Zeit, nachdem er Tag und Nacht

der Winterkälte ausgesetzt war, fing er zu krystallisieren an, grosse Blätter und Nadeln bildend, schmilzt jedoch schon beim geringsten Hauch oder beim Nahen der warmen Hand. Durch Abpressen nahm er eine weissliche Farbe an. Der Schmelzpunkt konnte bei 20 ° festgestellt werden. Einen Teil des flüssigen, sowie später auch einen andern des festen Äthers bromierte ich auf schon angegebene Weise; diese Bromide blieben jedoch trotz aller Versuche syrupartig; sie sind von gelber Farbe.

Oxydation des bromierten Äthers durch KMO_4 in alkalischer Lösung.

Sie geht erst nach längerem Kochen über freiem Feuer von statten. Das mit Schwefelsäure versetzte Filtrat schied die Säure in Gestalt von Flocken ab. Als Oxydationsprodukt konnte auch Essigsäure nachgewiesen werden. Die Säure hat fast dieselben Eigenschaften wie die Dibromdimethylprotocatechusäure; der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger bei 171—172 °.

Elementaranalyse:

0,245 gr. Substanz gaben 0,302 CO_2 und 0,0645 H_2O, somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6HBr_2OCH_3OC_2H_5COOH$
C 33,63	33,89
H 2,89	2,82.

Oxydation des bromierten Äthers.

10 gr. des bromierten Äthers wurden in Eisessig gelöst und darauf die berechnete Menge Permanganat zugefügt; der Eisessig kam dadurch von selbst in Wallung und Brom spaltete sich ab. Nachdem das Sieden aufgehört hatte, wurde nochmals auf dem Wasserbade erhitzt und dann das Gemisch in Wasser gegossen. Das gelbe ölige Produkt konnte weder krystallisiert noch fest erhalten werden.

Brombestimmung:

0,1241 gr. Substanz gaben 0,357 gr. AgBr, somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6HBr_2OCH_3OC_2H_5C_3H_5Br_2$
Br 63,03.	62,74.

Der Körper blieb daher unverändert, resp. ein Teil desselben wird durch die Oxydation vollständig verbrannt.

Salze der Dibromdimethylprotocatechusäure.

Zur Bereitung der Metallsalze wurde vorerst das Ammoniumsalz dargestellt; die Säure wird in Ammoniak gelöst und das überschüssige NH_3 abgedampft; die filtrierte Lösung stellte eine klare Flüssigkeit dar; sie wurde mit etwas Wasser versetzt.

Silbersalz.

Ein Teil der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Silbernitrat gefällt. Der käsige weisse Niederschlag ist sehr schwer löslich in Wasser, auch ist er von grosser Beständigkeit. Zur Wiedergewinnung der Säure wurde das Salz mit Salpetersäure zersetzt und das Filtrat mit Bromwasserstoff gefällt.

Analyse:

0,152 gr. Substanz gaben 0,0645 Ag Br,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6HBr_2OCH_3OCH_3COOAg$
Ag 24,18.	23,99.

Kupfersalz.

Beim Fällen des Kupfervitriols durch das Ammoniumsalz fällt apfelgrünes Salz nieder, welches durch Kochen eine dunkelgrüne Farbe annimmt und auch beibehält. Das nicht gekochte sondert nach einiger Zeit dunkelgrüne Krystalle ab. Es ist anzunehmen, dass das dunkelgrüne Salz Krystallwasser in sich schliesst. Durch Schlemmen wurde das apfelgrüne Salz für sich erhalten, durch Salzsäure zersetzt und darauf nochmals das neutrale NH_3 gebildet und dieses durch Kupfervitriol gefällt. Durch diese Operation wird es ermöglicht, ein einheitliches, apfelgrünes Salz zu bekommen. In kaltem Wasser ist es etwas löslich, leichter in heissem. Das abfiltrierte und gut ausgewaschene Salz wurde im Exsiccator getrocknet und gewogen; längere Zeit anhaltendes Erhitzen auf 100° hatte keine Gewichtsabnahme zur Folge.

Das Salz wurde durch Salzsäure zersetzt, die organische Säure

abfiltriert, das Kupfer durch H_2S gefällt und im Wasserstoffstrom im Roseschen Tiegel geglüht.

Analyse:

0,489 gr. Substanz gaben 0,054 gr. Cu_2S,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $(C_6HBr_2OCH_3OCH_3COO)_2Cu$
Cu 8,81	8,55

Zinksalz.

Das neutrale Ammoniumsalz der Dibromdimethylprotocatechusäure giebt mit Zinklösung keinen Niederschlag. Das Salz wurde dargestellt durch Neutralisieren des Zinkcarbonats durch die organische Säure, zu diesem Zwecke wurden beide bei Gegenwart von viel Wasser stark gekocht. Die filtrierte Lösung zum Teil eingedampft, worauf sich eine weissglänzende filzige Masse von Nadeln abschied. Sie wurde abgesaugt und nach erfolgtem Trocknen über Schwefelsäure analysiert. Krystallwasser besitzt das Salz nicht.

Löslichkeitsbestimmung: 4,469 gr. Wasser gesättigt bei einer Temperatur von 18° hinterliessen nach dem Eindampfen 0,031 gr. Rückstand; 100 Tle Wasser lösen mithin 0,69 Tl. des Salzes.

Analyse.

0,522 gr. Substanz gaben 0,058 gr. ZnO,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $(C_6HBr_2OCH_3OCH_3COO)_2Zn$
Zu 8,91.	8,75.

Das Salz wurde durch Salzsäure zersetzt, die Säure abfiltriert und das Filtrat mit Soda gefällt.

Bariumsalz.

Erhalten durch Neutralisieren des Bariumcarbonats durch die organische Säure; beim Eindampfen der Lösung scheiden sich kleine weisse Nadeln aus.

Wasserbestimmung: Das Salz wurde im Exsiccator bis zur Gewichtssubstanz getrocknet. 0,427 gr. Substanz verloren nach

längerem Erhitzen auf 100° 0,016 gr., was 3,74 % entspricht: die Formel verlangt 3,76 %.

Löslichkeit: 5,101 gr. Wasser bei 18° gesättigt hinterliessen 0,106 gr. Rückstand; 100 Tle. Wasser lösen daher 2,07 Tle. des Salzes.

Das Salz wurde mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt.

Analyse:

0,399 gr. Substanz gaben 0,094 gr. $BaSO_4$,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $(C_6HBr_2OCH_3OCH_3COO)_2Ba + 2H_2O$
Ba 16,10.	16,09.

Calciumsalz.

Auch durch Neutralisieren des Carbonats durch die Säure erhalten. Das eingedampfte Filtrat scheidet eine filzige Masse von Nadeln aus. Es enthält kein Krystallwasser.

Löslichkeit: 4,950 gr. Wasser hinterliessen einen Rückstand von 0,017 gr.; es lösen mithin 100 Tle. Wasser 0,343 Tl. des Salzes.

Analyse:

0,346 gr. Substanz gaben 0,0475 gr. $CaCO_3$,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $(C_6HBr_2OCH_3OCH_3COO)_2Ca$
Ca 5,49.	5,57.

Salze der Dibrommethyläthylprotocatechusäure.

Silbersalz.

Dargestellt durch Fällen von Silbernitrat durch das Ammoniumsalz der Säure.

Analyse:

0,475 gr. Substanz gaben 0,190 gr. AgBr.,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet:
22,97.	23,25.

Kupfersalz.

Wurde gleich wie das der Dibromdimethylprotocatechusäure bereitet, dessen Eigenschaften es auch mit ihm gemein hat.

Analyse:

0,275 gr. Substanz gaben 0,029 gr. Cu_2S,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet:
Cu 8,41.	8,24.

Acetylverbindung des bromierten Methyläthers.

20 gr. des bromierten Äthers werden in absolutem Alkohol gelöst und dann nach und nach ein Überschuss von in absolutem Alkohol gelöstem essigsaurem Kali zugesetzt; auf dem Wasserbade wurde der Alkohol nun ins Kochen gebracht, worauf sich nach einiger Zeit Bromkalium abscheidet. Um das dadurch hervorgebrachte heftige Stossen der siedenden Flüssigkeit zu verhindern, wurde dieses verschiedenemale abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht war ein etwas höheres als das, welches 1 abgeschiedenes Bromatom theoretisch verlangt hätte. Als sich nach einigen Tagen kein Bromkalium mehr abschied, wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand zur Lösung des überschüssigen essigsauren Kali mit Wasser versetzt, wobei ein Öl zurückblieb, welches mit Äther, in dem es leicht löslich ist, ausgezogen werden konnte. Nach Verdunsten desselben hatte man ein hellgelbes Öl. Es ist in Alkohol und Petroläther leicht zu lösen, setzt sich jedoch beim Erkalten stets wieder ölig ab; trotz aller Versuche blieb es zähflüssig.

Brombestimmung:

I. 0,213 gr. Substanz gaben 0,254 gr. Ag Br
II. 0,241 gr. „ „ 0,287 gr. „ „
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6HBr_2OCH_3OCH_3CHBrCH - C_2H_3O_2CH$[3]
Br 50,74 und 50,76.	50,92.

Beim Kochen mit essigsaurem Kali scheidet sich also nur 1 Brom ab.

Diese Acetylverbindung wird durch die Oxydation von Permanganat in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit in die Dibromdimethylprotocatechusäure übergeführt Die so erhaltene Säure stimmte mit der durch die Oxydation des Dibrommethyläthers resultierenden im Schmelzpunkt und anderweitigem Verhalten genau überein.

Oxydation der Acetylverbindung mit Chromsäure.

Die Oxydationsmasse bestand aus 1 Tl. Chromsäure gelöst in 6 Tln. Eisessig. Auf 1 Molekül der Verbindung sollen 40 = $^8/_3$ Molek. Chromsäure einwirken. 10 gr. wurden in Eisessig gelöst und zuerst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer erhitzt, während die Chromsäure langsam zugefügt wurde; beim jeweiligen Zusammenkommen der Chromsäure mit der organischen Verbindung fand lebhaftes Kochen statt. Nach beendeter Reaktion destillierte man einen Teil des Eisessigs ab und goss dann das Ganze in Wasser. Ein beinahe fester Körper setzte sich ab, er wurde mit Soda ausgekocht und filtriert. Das Filtrat schied nach dem Zersetzen mit Säure wenige dunkle Flocken ab. Wiederholte Versuche zur Darstellung des in Soda löslichen Körpers, wobei einmal mehr und einmal weniger Oxydationsmasse angewendet wurde, ergaben nur Spuren desselben. Diese geringe Menge, etwa 100 milligr., wurde behufs Reinigung verschiedenemale in kohlensaurem Natron gelöst und wieder zersetzt. Die Lösungen behielten aber immer eine dunkelbraune Färbung, wie auch die Säure nicht rein zu erhalten war; in Äther, Alkohol ist sie leicht, in kochendem Wasser schwer löslich; der Schmelzpunkt annähernd 138 °. Da auch Krystallisationsversuche misslangen, und die Verbindung der dunklen Farbe wegen wenig Vertrauen erweckend aussah, wurde sie unbeachtet gelassen und nicht weiter analysiert. Den in Soda nicht löslichen Teil löste ich teils in Petroläther, teils in Alkohol und Äther; durch Verdunsten der Lösungen erhielt ich einen gelben, körnigen Körper. Durch wiederholtes Lösen in Äther und durch langsames Verdunsten, wobei die gelben Bestandteile entfernt wurden, nahm er endlich eine homogene weisslich gelbe Farbe an.

In Petroläther löst er sich am schwersten; sein Schmelzpunkt ist 122 °.

Brombestimmung:

0,1675 gr. Substanz gaben 0,200 gr. Ag Br,
somit 50,81 % Br.

Elementaranalyse:

0,274 gr. Substanz gaben 0,335 CO_2 und 0,069 H_2O,
somit 33,34 % C „ 2,80 % H.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche dem unveränderlichen Acetat zukommen, so ergiebt sich:

Berechnet:	Gefunden:
H 3,15 %	2,80 %
C 32,90 %	33,34 %
Br 50,52 %	50,81 %.

Man ersieht, dass die analysierte Substanz weiter nichts ist, als eine andre Modifikation der öligen Acetylverbindung. Es ergiebt sich auch hieraus, dass bei der Oxydation, neben minimalen Quantitäten von Säure, der grösste Teil nicht angegriffen wird, während ein geringer Teil jedenfalls vollständig zerstört wird.

Acetylierung des gebromten Äthyläthers.

20 gr. des bromierten Äthyläthers wurden nach dem schon beschriebenen Verfahren acetyliert. Als sich kein Bromkalium mehr abschied, wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt; ein dunkelgelbes Öl schied sich am Boden des Kolbens ab.

Oxydation. Es wurde durch Permanganat oxydiert. Zu diesem Zwecke löste man das Öl in Eisessig und setzte das Oxydationsmittel gepulvert zu; es entwickelte sich hierbei Brom. Von Säure bildeten sich nur Spuren; ein Teil der Verbindung wird total oxydiert, während der grösste Teil unverändert blieb. Die Spuren von Säure wurden zu reinigen versucht, was aber misslang; der grau aussehende Körper schmilzt zwischen 135—138 °. Die Acetylverbindung selbst konnte nicht fest erhalten werden.

Dibromeugenoldibromid.

Durch Bromieren in ätherischer Lösung gelangt man zu einem 4fach gebromten Körper, indem 2 Brom 2 H im Kern substituieren

und die andern 2 Brom in der Allylgruppe addiert sind. Ich versuchte nun das letzte Wasserstoffatom im Kern durch Brom zu ersetzen. Zu diesem Zwecke wurden 10 gr. des Dibromeugenoldibromid mit 1 Molekül Brom (3,3 gr. = 1,1 C C) in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade 4 Stunden lang bis auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre gab sich ein starker Druck zu erkennen und es entwich viel Br H. Ein Zeichen, dass eine Einwirkung stattgefunden hatte Der Röhreninhalt zeigte schon ein krystallinisches Gefüge. Die Röhre wurde nochmals zugeschmolzen und noch etwa 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Druck war jetzt ein viel geringerer und auch das Aussehen des Körpers ein besseres. Mit Äther wurde das Produkt extrahiert und nach Abdampfen desselben in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade erhitzt, bis zur vollständigen Vertreibung des Bromwasserstoffes. Nach dem Erkalten bildet es einen festen Körper von gelbroter Farbe. Er ist in kaltem Alkohol etwas löslich, leicht aber in heissem, noch leichter in Eisessig und Äther, während Petroläther selbst nach stundenlangem Kochen nur Spuren löst. Auch in Chloroform ist er löslich. Krystalle habe ich jedoch nicht bekommen können. Aus Eisessig bekommt man eine amorphe, noch etwas rötlich gefärbte Masse. Diese wurde der Analyse unterzogen

Brombestimmung:

I. 0,2155 gr. Substanz gaben 0,357 gr. Ag Br,
II. 0,2215 gr. „ „ 0,367 gr. Ag Br,

somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6 Br_3 O C H_3 O H C_3 H_5 Br_2$
Br 70,66 und 70,67.	71,30.

Tribromid.

Das Tribromeugenoldibromid wird in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade gekocht und nach und nach ein kleiner Überschuss von Zinkstaub zugefügt. Der Alkohol gerät dadurch in ein höchst lebhaftes Kochen, die gelbe Lösung nimmt aber eine schwärzliche, wie Tinte aussehende Farbe an.

Nachdem alles Zink zugesetzt war, wurde noch einige Zeit gekocht, darauf der Alkohol teilweise abgedampft, filtriert und zur

Lösung der letzten Zinkanteile mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser versetzt, auf dem Wasserbade nochmals erhitzt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Dieses reduzierte Produkt hat eine dunkelbraune Färbung und ist von schmieriger Konsistenz. Es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren in demselben Zustand wieder abgeschieden. In Äther, Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich, scheidet sich jedoch wieder schmierig ab. Wird es in viel siedendem Alkohol gelöst, dann soviel Wasser zugefügt, bis die Lösung sich zu trüben anfängt, dann wieder erhitzt und die klare Flüssigkeit dem Verdunsten ausgesetzt, so erhält man vereinzelte lange weissliche Nadeln, der Rest bleibt schmierig. Versuche mit Chloroform und Benzol misslangen. Nun kochte ich es mit Petroläther (mit schwer- und leichtflüssigem), eine dunkle Masse blieb ungelöst. Die heisse filtrierte Lösung liess beim Erkalten ein dunkelgelbes Öl fallen, wodurch die Flüssigkeit bedeutend heller wurde. Die decantierte Lösung schied durch langsames Verdunsten ein heller gefärbtes Öl ab, bis man endlich ein hellgelbes Öl untermengt mit einem krystallinischen Körper bekam. Durch wiederholtes Lösen des letzten Teils nach dem angegebenen Verfahren glückte es mir endlich, einige reine Krystalle zu erhalten. Die geringe Quantität jedoch langte nicht zu einer Analyse und so musste ich mich auf eine Bestimmung des Schmelzpunktes beschränken; sie ergab 74 °. Die Krystalle sind kleine Blätter, anfangs bildeten sie Warzen; sie sind mehlig und leicht zerreibbar.

Beim Umkrystallisieren wurde beobachtet, dass das schon krystallinische, mit Öl untermengte Produkt (letzteres wurde übrigens durch Pressen zwischen Filterpapier so viel als möglich entfernt) nach dem Lösen in Petroläther sich oft wieder als Schmiere absetzte. Die Umkrystallisation bedarf jedenfalls vieler Mühe und Vorsicht.

Brombestimmung:

0,190 gr. Substanz gaben 0,250 gr. Ag Br,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6 Br_3 O C H_3 O H C_3 H_5$
Br 55,98.	59,85.

Das zur Analyse angewendete Produkt war ein hellgelbes Öl.

Dieses also nicht reine Tribromderivat wurde nun methyliert. Die dunkelgefärbte alkalische Lösung war nach beendeter Reaktion klar; der Äther schied sich als schwarzbrauner zäher Körper ab. Ohne Krystallisationsversuche zu machen, wurde er in alkalischer Lösung durch $KMnO_4$ oxydiert; ich versuchte eine Protocatechusäure zu bekommen, indem aller Kernwasserstoff durch Brom ersetzt ist. Die Chamäleonlösung wurde ungemein rasch reduziert, sogar schon als die Lösung kaum lauwarm war. Die filtrierte, gelblich gefärbte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, es schieden sich nur wenige, im Verhältnis zur zugesetzten Oxydationsmasse nur ganz minimale Quantitäten Flocken ab. Die Möglichkeit, etwa gebildete Säure sei in die wässerige Lösung gegangen, wurde durch Abdampfen derselben, wobei man nichts fand, widerlegt. Im Filtrate konnte Essigsäure nachgewiesen werden und zwar in reichlicher Menge. Den gebildeten Braunstein filtrierte man nun ab, trocknete und extrahierte ihn mit Äther. Auf diese Weise wurde ein grösserer Teil des methylierten Bromids wiedergewonnen. Es war jetzt reiner als das anfangs angewandte; in einer Kältemischung von -12^0 erstarrte es und nahm ein krystallinisches Ansehen an, doch bei gewöhnlicher Temperatur wurde es wieder zähfest. Es wurde nochmals oxydiert; die Oxydationsflüssigkeit wurde diesmal bedeutend verdünnt. Wiederum entfärbte sich das $KMnO_4$ sehr rasch, viel Braunstein setzte sich ab. Das Filtrat jedoch gab beim Zersetzen nur Spuren eines Niederschlags. Hieraus schliesse ich: 1) dass das Molekül des methylierten Tribromids durch diese Art von Oxydation vollständig oxydiert wird und 2) dass die Spuren entstandener Säure auf die Oxydation des noch teilweise vorhandenen Dibromids zurückzuführen sind.

Behandeln des Tribromeugenoldibromids mit Acetychlorid.

Das feste Bromid wurde in einem Kölbchen mit einem Überschuss von Acetylchlorid übergossen und dann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein; es entweicht viel Salzsäure und das Bromid löst sich. Die gelbe Lösung wurde dann längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen, und da sich keine Krystalle ausschieden, wurde das Ganze in viel Wasser geschüttet; es setzte sich ein Öl ab, welches

durch Reiben mit dem Glasstabe zu einem festen Körper erstarrte. Dieser wurde nun so lange mit Wasser gewaschen, bis Essigsäure nicht mehr wahrzunehmen war, darauf getrocknet und Krystallisationsversuche gemacht. In heissem Alkohol ist er leicht löslich, giebt jedoch keine Krystalle; in kochendem Petroläther ist er schwer löslich; nach dem Erkalten trübt sich die Lösung und setzt einen gelben Körper ab, die filtrierte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten einen weissen Körper. Aus Äther krystallisiert letzterer schneeweiss heraus, kurze Nadeln und Blättchen bildend. In Äther ist diese Acetylverbindung nicht leicht löslich (es ist das erste Derivat des Eugenols, welches diese Eigenschaft besitzt; alle andern sind darin leicht zu lösen), sehr leicht in Chloroform, aus dem sie in Warzen erhalten werden kann. Schmelzpunkt ist 137 °.

Brombestimmung:

0,27,35 gr. Substanz gaben 0,4225 gr. Ag Br,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6 Br_3 O C H_3 O C_2 H_3 O C_3 H_5 Br_2$
Br 65,70.	66,33.

Elementaranalyse:

0,336 gr. Substanz gaben 0,302 gr. CO_2 und 0,0555 H_2O,
somit in Prozenten

gefunden:	berechnet:
C 24,51	23,88
H 1,83.	1,82.

Die Benzoylverbindung.

Benzoylchlorid wirkt auf das Tribromdibromid erst in der Wärme ein, auch ist die Reaktion weniger lebhaft als beim Acetylchlorid, doch tritt auch starke Salzsäureentwicklung auf. Die gelbe Lösung wurde in Wasser gegossen und die freiwerdende Benzoësäure mit Soda neutralisiert und gelöst. Die vollständige Zersetzung des Chlorids findet erst nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade statt. Der ungelöst gebliebene Körper wurde mit Wasser gut gewaschen und getrocknet; er war fest und sah gelblichweiss aus. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, krystallisiert jedoch nicht aus diesen Lösungsmitteln. In kochendem Petrol-

äther löst er sich etwas schwerer, wobei eine unreine dunkle Masse zurückbleibt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich zuerst gelbes Harz ab, worauf sich die Lösung wieder klärt. Durch langsames Verdunsten erhält man dann einen harzig bis festen Körper, der mit einzelnen Kryställchen untermengt ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren bekam ich keine besseren Resultate.

Da anzunehmen war, dass die Schwierigkeit, eine krystallisierte Verbindung zu bekommen, nur daran liegt, dass man es mit keinem reinen Tribromeugenoldibromid zu thun gehabt hat (der 3te H des Kerns ist eben nicht vollständig durch Brom substituiert), so wurde das Dibromdibromid nochmals bromiert. Es wurde ein Überschuss von Brom angewendet und die Bombe noch längere Zeit als früher, auf 100° erhitzt, verschiedene Male geöffnet, bis sich zuletzt fast gar kein Bromwasserstoff mehr bildete, von einem Druck war zuletzt nichts zu merken. Dieses Produkt wurde nun wie das schon früher erhaltene behandelt und dann benzoyliert. Die Krystallisationsversuche führten zu keinem bessern Ziel. Der aus Petroläther gewonnene harzige Körper löst sich sehr leicht in Eisessig. Eine heisse Lösung wurde mit soviel Wasser versetzt, bis sie grade noch klar blieb; in der Kälte scheidet sich dann ein fester, weisser, nicht mehr harziger Körper ab; dieser ist in Äther leicht löslich, woraus er jedoch wieder harzig hervorgeht.

Elementaranalyse:

0,261 gr. Substanz gaben 0,306 CO_2 und 0,050 gr. H_2O, somit in Prozenten

gefunden:	berechnet für: $C_6Br_3OCH_3OC_6H_5COC_3H_5Br_2$
C 31,97	30,67
H 2,12.	1,97.

Brombestimmung:

0,271 gr. Substanz gaben 0,3695 gr. AgBr, somit in Prozenten

gefunden:	berechnet:
Br 58,01.	60,15.

Zu viel C und zu wenig Br, ein Beweis, dass die Bromierung keine vollständige ist. Das Produkt schmilzt dicht unter 100°.

Acetylverbindung des Tribromids.

Das zuletzt dargestellte Tribromdibromid wurde mit Zinkstaub reduziert, das Tribromid durch öfteres Lösen in Petroläther gereinigt und dann mit Acetylchlorid behandelt. Schon in der Kälte findet eine lebhafte Einwirkung statt; auf dem Wasserbade wurde die Reaktion beendet und darauf die Lösung in Wasser gegossen und gut gewaschen. Leichtflüchtiger Petroläther ist das geeignetste Lösungsmittel; die Acetylverbindung erhält man daraus ölig untermengt mit einigen schön ausgebildeten Rhomboëdern und einem krystallinischen Körper. Letztere wurden nun von dem Übrigen getrennt, das Öl abgepresst und nochmals gelöst, worauf ich jedoch wieder Öl und einen krystallinischen Körper erhielt. Dieser wurde nun durch Pressen so gut wie es ging vom Öl getrennt und analysiert.

Brombestimmung:

0,257 gr. Substanz gaben 0,307 Ag Br,
somit 50,83 % Br.

Auch hier ersieht man die nicht vollständige Bromierung; durch die Reduktion mit Zinkstaub wird das Produkt noch mehr verunreinigt und ist dann noch schwer rein zu erhalten. Die Benzoylverbindung ist ein hellgelbes Öl, welches gar nicht krystallisiert.

Durch vorstehende Analysen ergiebt sich, dass durch das beschriebene Verfahren ein chemisch reines Tribromdibromid nicht darzustellen ist.

Die zwei Analysen der Acetylverbindung des Tribromdibromids stimmen noch ziemlich gut, da diese durch Petroläther leicht in zwei verschiedene Körper getrennt werden kann, in einen gelben, jedenfalls unreinen, und einen weissen Körper; dieser letztere krystallisiert sehr schön aus Äther, während beim andern dies nicht der Fall ist. Das gelbrote Tribromdibromid, dessen Analyse 0,8 % Brom zu wenig ergab, wird durch die Reduktion beinahe schwarz, also verunreinigt; die Analyse des resultierenden Körpers musste also noch weniger stimmen.

Vergleicht man die berechneten Bromprozente für die Tribromderivate und Dibromderivate mit denen der gefundenen Bromprozente, so findet man, dass die letztern bei den zwei ersten Verbindungen

mit den berechneten für die Triderivate beinahe die gleichen sind, bei den andern Verbindungen aber sich die gefundenen Bromprozente den erst berechneten Prozenten bedeutend mehr nähern als denen der Dibromderivate:

	Ber. für Tribromdibromid:	Gef.	Ber. für Dibromdibromid:
	71,30 %	70,50	66,39
Acetyl-Verbindung . .	66,33	65,70	61,06
Benzoyl- „ . .	60,15	58,01	54,60
Tribromid- „ . .	59,85	55,98	49,68
Acetyl- „ . .	54,17	50,83	43,95

woraus zu schliessen ist, dass nur ein geringer Prozentsatz des Dibromeugenoldibromids das fünfte Brom nicht aufnimmt.

Kurze Zusammenfassung.

Das Dibrommethyleugenoldibromid wird durch die Oxydation durch Chromsäure und $KMnO_4$ in Eisessiglösung vollständig zerstört. Der nicht angegriffene Teil jedoch wird von allerlei Verunreinigungen befreit und man erhält einen ungemein leicht krystallinischen Körper, der nichts andres ist als das ursprüngliche Produkt. Durch Permanganat in alkalischer Lösung wird es zu der sehr beständigen Dibromdimethylprotocatechusäure oxydiert. Von Wichtigkeit hierbei ist der Nachweis der reichlichen Menge gebildeter Essigsäure. Die Annahme Erlenmeyers, dieselbe entstehe unter teilweiser Zersetzung des Benzolkerns und unter Mitwirkung von Wasser, ist nach einer geführten Rechnung nicht möglich, denn in diesem Falle hätten etwa 20 % des bromischen Äthers vollständig zerstört werden müssen, was nach dem erhaltenen Resultat gar nicht annehmbar ist. Auch fand Erlenmeyer bei der Oxydation des Methyleugenols, wobei er die Dimethylprotocatechusäure erhielt, nur ganz geringe Mengen von Essigsäure, während ich das Gegenteil beweisen konnte. Da auch bei dem bromierten Äther die doppelte Bindung, die sonst molekulare Verschiebungen in der Seitenkette hervorbringen konnte, aufgehoben ist, so muss ich die Konstitution $CH = CH - CH_3$ des C_3H_5-Radikal annehmen. Durch tagelanges Kochen des bromierten Dibromäthers mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung gelingt es, nicht mehr als 1 Brom durch das Essigsäureradikal zu

ersetzen. Die Acetverbindung kommt in zwei Modifikationen vor; das gewöhnliche ist ölig bis zähflüssig, das andre ist fest. Durch die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung geht es glatt in das Derivat der Protocatechusäure über. Durch Chromsäure und $KMnO_4$ in Eisessiglösung wird es zum Teil zerstört, doch erhält man minimale Mengen eines in Soda löslichen Körpers; sollte sich vielleicht eine Ketonsäure bilden? Zu einer Analyse war die entstandene Verbindung unzureichend, doch konnte ich feststellen, dass es keine Dibrommethylprotocatechusäure sei. Der grösste Teil der Acetverbindung wurde durch diese Operation fest; es ist möglich, dass das ölige Produkt fremde Bestandteile erhält, die das Krystallisieren verhindern, und die nun durch die Oxydation zerstört werden. Der bromierte Dibromäthyläther des Eugenols verhält sich dem methylierten analog, doch gelang es nicht, ihn krystallinisch zu erhalten; es ist vorauszusagen, dass er, längere Zeit sich selbst überlassen, endlich fest wird.

Den letzten Wasserstoff im Kern durch Brom zu ersetzen, gelingt nicht vollständig, insofern man stets ein Gemenge von Tri- und Dibromid erhielt, in dem allerdings ersteres bedeutend vorherrscht. Bei der leicht krystallisierenden Acetylverbindung ist es möglich, die Gemenge zu trennen und ein fast ganz reines Tribromacetyleugenoldibromid zu bekommen. Das reduzierte Tribromeugenoldibromid ist nicht in grössern Mengen rein zu erhalten.